

## PRODUCTION OF IRIDESCENT LUSTER PIGMENT

Publication number: JP6116510

Publication date: 1994-04-26

Inventor: DOSHITA KAZUHIRO; MIZUNO TOSHIAKI

Applicant: NIPPON SHEET GLASS CO LTD

Classification:

- International: C09C1/28; C03C17/23; C09C1/00; C09C3/08;  
C09C1/28; C03C17/23; C09C1/00; C09C3/06; (IPC1-7):  
C09C3/06; C09C1/28

- European: C09C1/00F

Application number: JP19920267114 19921006

Priority number(s): JP19920267114 19921006

[Report a data error here](#)

Abstract of JP6116510

**PURPOSE:** To easily and efficiently produce an iridescent luster pigment exhibiting bright reflective interference color. **CONSTITUTION:** An iridescent luster pigment is produced by coating a transparent flaky substrate with titania, zirconia or their mixture and heat-treating the coated product. In the above process, the transparent flaky substrate has a light transmittance of <=50% for at least a part of light of a wavelength range of 400-800nm and is produced from a solution containing a hydrolyzable and polycondensable organometallic compound and a substance causing the light absorption.

Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide

(10)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-116510

(43)公開日 平成 6年(1994)4月26日

(51)Int.Cl\*

C 0 9 C 3/06  
1/28

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

PTB 8218-4 J  
PAP 8218-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 5 頁)

(21)出願番号

特願平4-287114

(22)出願日

平成 4年(1992)10月 6日

(71)出願人 000004008

日本板硝子株式会社

大阪府大阪市中央区道修町 3 丁目 5 番11号

(72)発明者

堂下和宏

大阪市中央区道修町 3 丁目 5 番11号 日本

板硝子株式会社内

(72)発明者

水野俊明

大阪市中央区道修町 3 丁目 5 番11号 日本

板硝子株式会社内

(74)代理人 弁理士 大野 精市

(54)【発明の名称】 真珠光沢顔料の製造方法

(57)【要約】

【目的】 鮮やかな反射干渉色を有する真珠光沢顔料を簡単かつ効率的に製造することのできる方法を提供する。

【構成】 チタニアもしくはジルコニア単独またはそれらの混合物をフレーク状透明基材上に被覆し、熱処理して真珠光沢顔料を製造する方法において、前記フレーク状透明基材として、加水分解・重縮合可能な有機金属化合物および結果的に光吸収の原因となる物質を含む溶液から製造した、400~800 nmの波長範囲の少なくとも一部の光の透過率が50%以下である材料を使用することを特徴とする真珠光沢顔料の製造方法。

(2)

特開平6-116510

## 1 【特許請求の範囲】

【請求項1】チタニアもしくはジルコニア単独またはそれらの混合物をフレーク状基材上に被覆し、熱処理して真珠光沢顔料を製造する方法において、前記フレーク状基材として、加水分解・重締合可能な有機金属化合物および結果的に光吸収の原因となる物質を含む溶液から製造した、400～800nmの波長範囲の少なくとも一部の光の透過率が50%以下である材料を使用することを特徴とする真珠光沢顔料の製造方法。

【請求項2】前記結果的に光吸収の原因となる物質が炭素原子を分子中に有する有機物であり、前記材料は、前記溶液から製造したフレーク状ゲルを熱処理することにより得た、炭素を含むガラスである請求項1記載の真珠光沢顔料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、真珠光沢顔料の製造方法、特にチタニア、ジルコニア単独またはそれらの混合物からなる金属酸化物微粒子をフレーク上に被覆した真珠光沢顔料の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】現在、真珠光沢顔料として、チタニア微粒子の半透明層を雲母薄片上に形成したものが広く使用されている。

【0003】雲母薄片上へのチタニアの被覆方法として、沸騰温度で硫酸酸性オキシ硫酸チタン溶液を加水分解する方法（例えば、特公昭43-25644号）や、四塩化チタンの加水分解法（例えば、特公昭49-3824号）が一般に知られている。これらの方法では、水酸化チタンを被覆した後、700～1000°Cで熱処理し、安定で輝度の高いチタニア被覆層となす。

【0004】一方、本発明者らは、雲母薄片の代わりにフレーク状ガラスを使用し真珠光沢顔料を製造することを提案した。雲母薄片の代わりにフレーク状ガラスを使用することの利点は、フレーク状ガラスの表面平滑性の良さにある。すなわち、フレーク状ガラスは雲母のように表面凹凸が大きくなり、チタニア層を設けた場合、チタニア層内の多重反射が良好であり、色調がより美しいと言う長所がある。

【0005】これら雲母やフレーク状ガラスは何れも可視光透過率が低ないので、チタニア被覆後のこれら顔料を明るい背景に置いた場合、反射干渉色と透過干渉色が混じって見えることになる。反射干渉色と透過干渉色は、互いに相補的関係にあり、その混合色は白色である。このように、明るい背景上に置かれたこの種の顔料は、その特徴とする反射干渉色が現れにくくなるという欠点を有している。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】この欠点を解決する方法として、雲母上に被覆した二酸化チタンを還元し、低

2

酸化状態のチタニアとして黒色となし、さらにその上に、二酸化チタンの被覆を行うことにより、反射干渉色を強調することが行われている（例えば、鈴木・福二、ニューセラミックス、No.1,79-84(1991)参照）。しかし、この方法では、二酸化チタン被覆、還元操作、二酸化チタン被覆と、操作が煩雑であり、工業的利用の観点からは不利であると言う問題点があった。

【0007】本発明は上記の従来技術に鑑み、鮮やかな反射干渉色を有する真珠光沢顔料を簡単かつ効率的に製造することのできる方法を提供するものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、チタニアもしくはジルコニア単独またはそれらの混合物をフレーク状基材上に被覆し、熱処理して真珠光沢顔料を製造する方法において、前記フレーク状基材として、加水分解・重締合可能な有機金属化合物および結果的に光吸収の原因となる物質を含む溶液から製造した、400nm～800nmの波長範囲の少なくとも一部の光の透過率が50%以下である材料を使用することを特徴とする真珠光沢顔料の製造方法である。

【0009】フレーク状基材は、加水分解・重締合可能な有機金属化合物を含む溶液から既に発明者らが提案した方法（特開平3-285838）によって製造することができる。

【0010】すなわち、加水分解・重締合可能な有機金属化合物を含む溶液を基材上に塗布し、これを乾燥してゲル状膜を形成させた後、ゲル状膜が付着した基材からゲル状膜を剥離させ、焼結してフレーク状基材を製造する。

【0011】本発明に用いる原料としての加水分解・重締合可能な有機金属化合物は、加水分解、脱水縮合を行なうものであれば基本的にどんな化合物でもよいが、アルコキシル基を有する金属アルコキシドが好ましい。更に具体的には、シリコン、チタン、アルミニウム、ジルコニウム、リン、ホウ素等のメトキシド、エトキシド、プロポキシド、ブロキシド等が、単体あるいは混合体として用いられる。従って、本発明によって得られるフレーク状基材の組成は、例えば純粋なシリカ、珪酸塩系、チタン酸塩系、アルミニ酸系、ジルコニウム酸塩系、リン酸塩系、ホウ酸塩系の非晶質または結晶質のものである。

【0012】上記有機金属化合物を含む原料溶液の溶媒は、実質的に上記有機金属化合物を溶解すれば基本的に何でもよいが、メタノール、エタノール、プロパンノール、ブタノール等のアルコール類が最も好ましい。この溶媒の使用量は有機金属化合物と溶媒との合計量に対して容積比で0.1～0.895、好ましくは0.2～0.9、更に好ましくは0.3～0.85である。

【0013】上記原料の有機金属化合物の加水分解には水分が必要である。これは中性、酸性、塩基性の何れで

(3)

特開平6-116510

3

もよいが、加水分解を促進するためには、塩酸、硝酸、硫酸等で酸性にした水を用いるのが好ましい。その使用量は、有機金属化合物1モルに対して水1モルへ100モルの範囲が好ましい。そして酸の使用量は有機金属化合物に対してモル比で0.01~2、好ましくは0.05~1.5である。

【0014】本発明で使用する基板はステンレス、金、銀のような金属、ガラスあるいはプラスチックなどの材質で、表面が平滑なものを用いる。このような基板に、上記有機金属化合物を含む液体を塗布し、0.06~50μmの薄い液膜とする。この膜が乾燥すると収縮するが、基板は収縮しないので、膜に亀裂が発生する。基材からゲル状膜を剥離させた後、焼結してフレーク状ガラスを製造する。

【0015】本発明で用いる結果的に光吸収の原因となる物質は、前記フレーク状物質の可視光透過率を低くするものであり、炭化残留するような有機物、鉄等の金属イオンまたはコロイドなどを挙げることができる。

【0016】該有機物を炭化残留させる方法は、原料である加水分解・重縮合可能な有機金属化合物中の有機基を炭化させてても良いし、積極的に原料溶液中に有機物質を添加付与しても良い。前者有機金属化合物としては、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ヤーグリシドキシプロビルトリメトキシシラン等のアルコキシシランやシランカップリング剤などの使用が、炭化に有効である。例えば上記のジメチルジメトキシシランおよびメチルトリエトキシシランは加水分解・重縮合可能な有機金属化合物でもあり、かつ結果的に光吸収の原因となる物質でもあるので利用することができる。後者の有機物質は、有機色素、有機高分子化合物等、炭素原子を分子中に有し原料溶液に可溶であるものなら、何でも使用できる。

【0017】結果的に光吸収の原因となる物質の添加量は加水分解・重縮合可能な有機金属化合物に対して、通常は0.1~30重量%である。この添加量が0.1重量%未満では鮮やかな反射干渉色を有する真珠光沢顔料が得られない。またこの添加量が30重量%を越えても真珠光沢顔料の反射干渉色の鮮やかさは、もはや向上せず、添加物は無駄となる。

【0018】これら原料溶液を、基材上に塗布し、乾燥して基材から剥離させた後、熱処理する。この熱処理を還元性雰囲気中で行えば、容易に有機物が炭素分としてフレーク中に残る。熱処理温度は特に限定されないが、フレーク状基材の強度を考慮すれば、600~1200°Cの範囲で熱処理するのが好ましい。

【0019】得られるフレーク状ガラス基材は400nm~800nmの波長範囲の少なくとも一部の光の透過率が50%以下であることが鮮やかな反射干渉色を有する真珠光沢顔料を得るために必要である。この光の透過率は、チタニアもしくはジルコニア単独またはそれらの

4

混合物を被覆する前のフレーク状基材を、市販のアクリル樹脂中に、濃度が5重量%となるように分散させ、厚みが2mmの窓ガラス板上に約100μmの厚みで塗布・乾燥させ、分光光度計で透過率を測定した値で定義する。この透過率は好ましくは30%以下である。この透過率は小さければ小さい程効果が高いが、透過率が3%以下では、さらに効果が高くなることはない。従って通常は3%より高い透過率のものを使用する。また使用するフレーク状ガラス基材の寸法については、厚さは、通常0.05μm~5μmである。5μmより厚いと、自由表面の膜部分と基材付近の膜部分との乾燥速度の差が大きくなりすぎ、得られるフレーク状ガラスに、基板に水平な方向の膜間剥離が発生するようになる。このような膜間剥離が発生すると、得られるフレーク状ガラスの膜厚の分布が広くなり製品としての品質が悪くなる。逆に0.05μmより薄いと、基板と膜との付着性が大きくなりすぎ、膜が基板から剥離しなくなり、フレーク状とはならない。また本発明によって製造されるフレーク状ガラスの直径は通常10μm~数mmであり、そのアスペクト比は少なくとも5、好ましくは少なくとも10である。

【0020】このようにして得られた、可視光透過率の低いフレーク状基材上に、既知の方法でチタニアもしくはジルコニア単独またはそれらの混合物を被覆し、鮮やかな反射干渉色を有する真珠光沢顔料を簡単に製造することができる。被覆するチタニアもしくはジルコニア単独またはそれらの混合物の厚みを50~200nmの範囲で制御することによって、銀色、黄金色、赤色、赤紫色、青色、緑色などの真珠光沢が得られる。

【0021】

【実施例】以下に実施例を示す。

【0022】実施例-1

市販のシリコンテトラエトキシド、エタノール、水を、体積比で1:2:1の割合で混合し、さらに市販の有機色素であるメチレンブルーを、前記混合溶液に対し0.1重量%となるように添加し、室温で約24時間攪拌を行なった。

【0023】表面を研磨した、20cm×20cmで厚さ1mmのステンレス板を基材として用意しておき、先に調製した溶液を、ディップコーティングによってステンレス板基材上に成膜し、20°C、60%RHの大気中に5分間放置した。その後これを120°Cオーブンに入れて2分間乾燥し、基材から剥離した青色のゲル膜をナイロンラシで集めた。この青色は原料の中に混入したメチレンブルーから由来するものである。

【0024】集めた青色ゲル膜を坩埚に入れて、これを、さらに還元剤として炭素粉を入れた大きな坩埚内に置き、蓋をして1000°Cで2時間熱処理し、フレーク状褐色シリカガラスを得た。その寸法は平均厚みが約0.5μmで平均粒径が約85μmであった。この褐色

(4)

特開平6-118510

5

の着色はゲル膜中のメチレンブルーが分解し炭素成分が還元されて炭素がシリカ中に分散していることによるものである。

【0025】このフレーク状褐色シリカガラスを、市販のアクリル樹脂中に、濃度が5重量%となるように分散させ、これを厚みが2mmの窓ガラス板上に約100μmの厚みで塗布・乾燥させ、分光光度計で透過率を測定したところ、450nm光の透過率は8%であり、肉眼で観察すると薄い褐色を呈していた。

【0026】先のフレーク状褐色シリカガラス15gを100mlの水に分散させ、80°Cに保った。ここに、12gの二酸化チタンに相当するオキシ硫酸チタン水溶液100gと、50gの50%硫酸をゆっくり加えた。これを約1時間半加熱沸騰させた。この加熱沸騰によりフレーク状褐色シリカガラスの表面に徐々に水酸化チタンが反応生成するが、加熱沸騰の途中で時々スラリーを1滴取り、これを黒地の背景上に置き、チタニア層起因の干渉色を観察した。この色が赤褐色になったところで、沸騰を止めた。スラリーを濾過し、水で洗浄して硫酸を除去、乾燥して、水酸化チタン被覆フレーク状褐色シリカガラスを得た。

【0027】得られた水酸化チタン被覆フレークを、1000°Cで1時間熱処理した。この熱処理により被覆層の水酸化チタンがチタニアに変化した。被覆されたチタニアの厚みは約85nmであった。最終的に得られたこの真珠光沢顔料を、アクリル樹脂に約5%となるように分散させ、予め白色塗料を塗布乾燥させた金属基板上に約50μmの厚みに塗布して乾燥させた。肉眼で見るとこの時の真珠光沢顔料の反射色は、チタニア層に起因する反射干渉色が強調されて、鮮やかな黄金色であった。

【0028】実施例-2  
有機色素の代わりに、塩化第二鉄を濃度が1重量%となるように添加した他は、実施例-1と同様にして、鉄含有フレークを製造した。フレークは、茶褐色であり、実施例-1記載の方法で400~600nm光に対する透過率を測定したところ、10~25%であった。実施例-1記載と同じ方法で、約130nm厚みのチタニア被覆を行い、青色の反射干渉色を有する真珠光沢顔料を得た。

【0029】実施例-3  
市販のシリコンテトラエトキシド、ジメチルジエトキシシラン、エタノール、水を、体積比で0.7:0.3:2:1の割合で混合し、室温で約24時間攪拌を行なった。

【0030】この溶液を用い、実施例-1と同じ方法でフレーク状褐色シリカガラスを作製した。この褐色の着色はジメチルジエトキシシランが分解して還元されて生成された炭素微粒子によるものである。このフレークの550nm光に対する透過率は、約10%であった。

【0031】実施例-1記載の方法で約120nm厚み

6

のチタニア層被覆を行い、赤紫色の反射干渉色を有する真珠光沢顔料を得た。

【0032】比較例-1

実施例-1記載の青色ゲルフレークを、そのまま空気中で1000°Cで熱処理して、透明なフレーク状シリカガラスを得た。実施例1の場合とは違い、ゲル膜中のメチレンブルーは還元炭化されずに酸化分解するため着色は生じない。

【0033】実施例-1記載の方法で、400nmから800nmの範囲の光に対する透過率を測定したところ、この範囲で90~95%であった。

【0034】さらに実施例-1記載の方法で、約85nm厚みのチタニア被覆を行ない、得られた真珠光沢顔料を、アクリル樹脂に約5%となるように分散させ、白色基板上に塗布した。この時の真珠光沢顔料の反射色は、弱い黄色の混じった白色であった。この弱い黄色の着色は反射干渉色に起因するものである。白色基板上にあるチタニア被覆シリカガラスフレークを、基板上方から見た場合、フレークを透過してくる光は一度フレーク中を通過して白色基板上で反射した光である。この光の強度は、フレーク表面で直接反射する光の強度よりも弱い。同じことが反射干渉光と透過干渉光強度にも言え、若干強い反射干渉色が、補色である透過干渉色によって白色化されなかった部分が弱い色として観察されるのである。

【0035】比較例-2

フレーク状基材として、フレーク状褐色シリカガラスの代わりに市販の白雲母を用いた他は、実施例-1と同様に約85nm厚みのチタニア被覆を行い、真珠光沢顔料を作製した。この顔料は、白色基板上に置いた時、反射干渉色が弱くなり、淡黄白色となった。また使用した白雲母の400nmから800nmの範囲の光の透過率は85~95%であった。

【0036】実施例-4

予め、尿素を加えてpHを2.7に調節した水溶液300mlに、1.5gの二酸化ジルコニウムに相当する硫酸ジルコニウムを溶解させた。ここに実施例-1記載のフレーク状褐色シリカガラスを15g加え、90°Cに加熱し、よく攪拌しながら約2時間この温度に保った。その後、スラリーを濾過し水で洗浄、乾燥した。これを80°Cで1時間処理した。ジルコニア層の厚みは約100nmであった。

【0037】実施例-1と同様に白色基板上で観察しても反射干渉色は薄れず、鮮やかな黄金色が観察された。

【0038】実施例-5

市販のメチルトリエトキシシラン、エタノール、および0.1N塩酸をそれぞれ体積比で1:1.8:0.8の割合で混合し、50°Cで約24時間攪拌を行なった。実施例-1と同様の方法でフレーク状ゲルを得、窒素気体中、1000°Cで1時間熱処理してフレーク状褐色シリ

(5)

特開平6-116510

7

カガラスを得た。このフレークの厚みは約0.7  $\mu\text{m}$  であった。この褐色の着色は、ゲル膜中の有機残基であるメチル基が分解して生じた炭素がフレーク中に均一に分散していることに起因している。実施例-1記載の方法で800 nm光に対する透過率を測定したところ、約30%であった。

【0039】実施例-1記載と同じ方法で約160 nm厚みのチタニア被覆を行い、白色背景上でも薄れない鮮やかな緑色の反射干渉色を有する真珠光沢顔料を得た。

8

【0040】

【発明の効果】本発明は、チタニア、シリコニア単独またはそれらの混合物を、400 nm以上800 nm以下の範囲の光のうち少なくとも一部の可視光の透過率が50%以下であるフレーク状物質上に被覆する方法において、有機金属化合物を含む溶液から直接製造した可視光透過率の低いフレーク状物質を、基材として用いた。このことにより、鮮やかな反射干渉色を持つ真珠光沢顔料を簡単に、効率よく得ることができる。